

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 715 020 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
05.06.1996 Patentblatt 1996/23

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: D21H 19/08, D21H 19/44

(21) Anmeldenummer: 95118737.6

(22) Anmeldetag: 29.11.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT DE GB NL SE

(72) Erfinder: Thölen, Franz  
D-47906 Kempen (DE)

(30) Priorität: 02.12.1994 DE 9419333 U

(74) Vertreter: Klöpsch, Gerald, Dr.-Ing.  
Patentanwalt  
An Gross St. Martin 6  
D-50667 Köln (DE)

### (54) Beschichtungsmittel für Papieroberflächen

(57) Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel für Papieroberflächen, insbesondere für Papier welches mit Aluminium bedampft wird. Das Beschichtungsmittel enthält eine wässrige Polymerdispersion, die in wässriger Phase dispergiert eine Mischung aus Polymerteilchen einer mittleren Teilchengröße von 0,2 bis 5 µm sowie Teilchen einer mittleren Teilchengröße von kleiner 0,1 µm enthält. Das Mischungsverhältnis von größeren Polymerteilchen zu den feineren Teilchen beträgt bevorzugt 1 : 1 bis 9 : 1.

Fig. 1 zeigt die Verteilung der größeren Polymerteilchen (5) zu den feineren Teilchen (6).

Das erfundungsgemäße Beschichtungsmittel ist nicht nur zur Vorbereitung einer Aufdampfung von Metall wie Aluminium geeignet, sondern auch als Primer-Schicht, die nach dem Auftrag der Metallschicht aufgebracht wird, um z. B. das Papier bedrucken zu können.

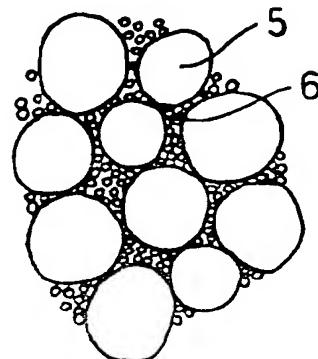


FIG.1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel für Papieroberflächen.

Mit Beschichtungsmitteln können Papieroberflächen mit hoher Glätte und hohem Glanz sowie verminderter Permeabilität gefertigt werden.

So ist es bekannt, Papieroberflächen mit Streichmitteln aus Polymerdispersionen, bei welchen die dispergierten Phasen aus ca. 95% Polymerteilchen eines Durchmessers von größer als 0,003 mm bestehen. Derartige Dispersionen werden üblicherweise mit Pigmenten oder sonstigen mineralischen, kleinteiligen Füllstoffen oder Füllstoffgemischen gemischt (Beispiele hierfür sind Aerosil, Kreide, Carbonate wie Calciumcarbonat, Tonerde usw.) und im Streichverfahren auf die Papieroberfläche aufgebracht. Die Dicke der fertigen Schicht beträgt etwa 0,01 mm. Eine so beschichtete Oberfläche wird zur weiteren technischen Wertsteigerung für Papiere in der Verpackungsanwendung mit einer Lösung von Polymeren in organischen Lösemitteln beschichtet. Diese nachträgliche Beschichtung mit in organischen Lösemitteln gelösten Polymeren war bisher insbesondere für solche Papieroberflächen erforderlich, die im Vakuum mit Aluminium bedampft werden sollen. Bei dieser Technologie, bei der vor der Vakuumbedampfung mit Metall Lösungen von organischen Polymeren zwecks Aufbringung eines Polymerfilms auf der Papieroberfläche eingesetzt werden, wird eine erhebliche Menge an organischen Lösemitteln verbraucht, und zwar je nach Feststoffgehalt der Polymerlösung etwa 5,5 g Lösemittel pro m<sup>2</sup> Papier. Bei der üblichen Arbeitsschwindigkeit von 300 m/min und einer Breite von 1,60 m ergibt sich daraus ein Anfall von ca. 2,6 kg dampfförmigem Lösungsmittel pro Minute. Zwar kann das Lösemittel zurückgewonnen werden, jedoch erfordert dies einen vergleichsweise hohen Kostenaufwand sowohl hinsichtlich der hierfür nötigen Anlagen als auch deren laufende Betriebskosten. Noch wesentlich kostenintensiver ist die thermische Beseitigung des Lösemitteldampfes. Die hohen Anlagekosten zur Entfernung des Lösemittels gehen einmal darauf zurück, daß die Anlagen und Geräte explosionssicher ausgerüstet sein müssen, zum anderen darauf, daß auch das Bedienungspersonal vor toxischen Lösemitteldämpfen geschützt werden muß.

Es ist weiter bekannt, Papieroberflächen mit Polymerdispersionen einer Teilchengröße von größer 0,01 mm und einem Verteilungsmaximum bei etwa 0,05 mm auf der spezifischen Verteilungskurve aus wäßriger Dispersion zu beschichten. Diese Beschichtungen sind jedoch für die Rasterwalzen-Technologie ungeeignet, d. h. sie können hierfür nicht eingesetzt werden. Wegen ihrer Partikelgröße weisen derartige Beschichtungen entsprechend grobe Oberflächenstrukturen auf. Außerdem muß zur optimalen Filmbildung nach dem eigentlichen Anstrich mit dem Lösungsmittel die Papieroberfläche mit entsprechend thermischen Energie in das entflockende und entzährende Vierkanthärting verarbeitet werden.

Papierbahn vor dem Aufrollen erforderlich macht, um ein Verkleben der einzelnen Lagen beim Aufwickeln zu verhindern. Für diese Technologie mußten daher besondere Auftragswerke entwickelt und konstruiert werden, um die inherente Koagulationstendenz der Dispersionssysteme auszuschalten. Nachteilig ist gegenüber dem Aufbringen der Polymerbeschichtung aus der Lösung in einem organischen Lösemittel auch die Schichtstärkentoleranz, d. h. der aus organischen Lösemitteln aufgebrachte Polymerfilm ist gleichförmiger und weist eine gleichförmigere Dicke auf als die aus wäßriger Dispersion aufgebrachten Polymeren.

Zur Schonung der natürlichen Ressourcen und der Umwelt werden zwar in neuerer Zeit Papiere in zunehmendem Maße umweltfreundlich ausgerüstet, und zwar im Hinblick auf die sinnvolle Wiederverwendung von bei der Ausrüstung bzw. Herstellung eingesetzten Produkten durch Recycling, jedoch war es bisher für die Herstellung von im Vakuum metallbedampften Papieren, insbesondere mit Aluminium bedampften Papieren nicht möglich, zur Erzielung einer ausreichenden Oberflächenqualität auf eine Beschichtung unter Verwendung von großen Mengen von organischen Lösungsmitteln zu verzichten.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, unter Vermeidung von organischen Lösemitteln ein Beschichtungsmittel, insbesondere für im Vakuum mit Metall zu bedampfenden Papieroberflächen bereitzustellen, mit dem aus wäßriger Dispersion eine homogene Beschichtung nach Entfernung des Wassers ebenso erzielt wird wie eine gleichmäßige Schichtdicke und das darüber hinaus auch mit Rasterwalzen- oder Tiefdrucktechnologie applizierbar ist. Insbesondere der Anwendung der Rasterwalzen-Technologie kommt hierbei wegen der genauen Dosierbarkeit des Auftrages Bedeutung zu. Die Näpfchen der Raster oder auch die Tiefdruckwalzen setzen sich nach kurzer Laufzeit zu. Selbst bei hohem Verdünnungsgrad mit Feststoffgehalten um 13 % tritt dieses Zusetzen nach längerer Betriebszeit Koagulation unter der Rakel ein.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Beschichtungsmittel gelöst, welches in wäßriger Phase dispergiert eine Mischung aus Polymerteilchen einer mittleren Teilchengröße von 0,2 bis 5  $\mu$ , bevorzugt 0,3 bis 2  $\mu$  sowie Teilchen einer mittleren Teilchengröße von kleiner 0,1  $\mu$ , bevorzugt kleiner 0,07  $\mu$  enthält.

Das Mischungsverhältnis von größeren Polymerteilchen, die vernetzt oder auch unvernetzt sein können, zu den feineren als Mikrodispersion bzw. Hydrosol vorliegenden feineren Polymerteilchen kann in weiten Bereichen schwanken, beiläufig jedoch bevorzugt 1 : 1 (50 : 50) bis 9 : 1 (9 : 1), liegt jedoch bevorzugt im Bereich von 1,5 : 1 (60 : 40) bis 3 : 1.

Die wäßrige Dispersion bestehend aus Polymerteilchen größerem Durchmessers und aus sehr feinteiligen Polymeren mit Hydrosolcharakter weist üblicherweise Dispersionseigenschaften auf, die zu einer gleichmäßigen Oberflächenbeschichtung führen.

nungen aufweisen. Geeignete Dispergiermittel sind z. B. Fettalkoholoxethylate und/oder Carbonsäuresalze.

Als Polymere sowohl für den grobteiligeren Anteil als auch die feinteilige Mikrodispersion bzw. das Hydrosol sind die bekannten, für die Papierbeschichtung verwendbaren Polymeren, bevorzugt auf der Basis Acrylester wie Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, ebenso geeignet wie Polymere auf der Basis von Ethyl/Vinylacetat-Copolymeren, Polyurethanen, Copolymeren von Acrylat/Vinylacetat sowie Copolymeren auf Basis von Styrol und Acrylaten.

Der Feststoffgehalt des erfundungsgemäßen Beschichtungsmittels liegt im Bereich von 20 bis 50 % Feststoff- bzw. Polymergehalt, jedoch kann je nach anwendungstechnischer Anpassung der Feststoffgehalt auch stärker variieren.

Die erfundungsgemäß eingesetzten Polymere sind bekannte Handelsprodukte.

Die Teilchengröße des feinteiligen Polymeren ist so klein, daß die Lösung nahezu glasklar erscheint und kaum bei Lichtdurchfall optisch erfaßbar ist, vielmehr nahezu den gleichen Brechungsindex wie Wasser aufweist. Derartige Produkte können auch als Hydrosole bezeichnet werden. Die feinteiligen Polymeren sind aufgrund ihres Hydrosolcharakters nicht vernetzt.

Das erfundungsgemäße Beschichtungsmittel genügt höchsten qualitativen Ansprüchen. Außerdem zeichnet sich das erfundungsgemäße Beschichtungsmittel durch außerordentliche Wirtschaftlichkeit aus, weil Dosierung und damit einhergehende Genauigkeit der Einstellung der Schichtstärken durch Anwendung der Rasterwalzen-Technologie erfolgen kann.

Die mit dem erfundungsgemäßen Beschichtungsmittel beschichteten Papiere zeichnen sich durch eine hohe Homogenität der aufgebrachter Schicht sowie eine nur geringe Schichtdickentoleranz aus. Dieses vorteilhafte Ergebnis wird sowohl mit Rasterwalzen als auch unter Anwendung der Tiefdrucktechnologie erreicht.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Figuren näher erläutert.

Figur 1 zeigt die Verteilung von gröberen Polymerteilchen (5) und der feinsten Teilchen des Hydrosols (6), wobei erkennbar ist, daß der Zwischenraum zwischen den relativ großen Polymerpartikeln aufgefüllt ist mit den bis um den Faktor 50 kleineren Teilchen des Hydrosols (6).

Figur 2 veranschaulicht die Eindringtiefe PE in die Papieroberfläche, wobei der Vektor  $PTg$  die Teilchengröße der Beschichtung ergibt.

Figur 3 zeigt einen Schnitt durch ein beschichtetes Papier. Die eigentliche, durch Fasern gebildete Papierschicht (3) wird nach oben durch den herkömmlichen Papierstrich (2) und nach unten durch die Rückseitenpräparation (4) abgeschlossen. In der oberen Abstichfläche (1) sind keine Fasern des Basispapiers mehr erhalten (Wert 0), während noch einige Fasern in der unteren Abstichfläche (5) verbleiben. Beim Abziehen wird die Papieroberfläche auf die Fasern abgebildet.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel bietet den weitere Vorteil, jede Polymerkomponente für spezielle Aufgaben variieren zu können. Beispielhaft sei erwähnt, daß die feinstteilige Komponente weich und flexibel gehalten werden kann und dadurch erfahrungsgemäß tiefer in den Papierstrich eindringt (siehe Figur 2 schematisch), während die größeren Dispersionspartikel, zur kratzfesten Oberflächenbildung bestimmt, sich näher an der Oberfläche anordnen.

10 Ferner kann zwecks weiterer Variierung der Oberflächeneigenschaften kann auch eine dritte Komponente, z. B. feinstemulgiertes synthetisches Wachs oder Polyethylen verwendet werden, um z. B. hydrophobe Oberflächen zu erzielen. Auch die Gaspermeabilität läßt sich steuern. So kann die geforderte hohe Wasserundurchlässigkeit durch eine dritte Komponente erzielt werden, z. B. Grundieren wegen Wasserdampfsperre mit Ethylen-Acrylat-Copolymeren. Auch die Kompostierbarkeit kann durch geeignete Zusätze wie von nitrierter wasserlöslicher Zellulose so beeinflußt werden. Es hat sich gezeigt, daß durch einen solchen Zusatz die Anwendungsmöglichkeiten von Fäulnisbakterien vergrößert werden können, was zu kürzeren Kompostierzeiten des so beschichteten Papiers führt.

25 Das erfundungsgemäße Beschichtungsmittel mit  
zwei verschiedenen Polymerphasen ist nicht nur als  
Beschichtung als Vorbereitung einer Aufdampfung von  
Metall, insbesondere im Vakuum geeignet, sondern dar-  
über hinaus auch noch als Primerschicht, die nach dem  
30 Auftrag der Metallschicht aufgebracht wird, um z. B. das  
Papier bedrucken zu können. Eine gute Haftung der  
Druckfarbe derart, daß sie nicht ablöst, wurde bisher mit  
mit Polymerbeschichtungen aus organischen Lösemitt-  
teln erzielt. Bei der Anwendung von wässrigen Polymer-  
35 dispersionen zeigte sich, daß z. B. bei der Reinigung von  
Bierflaschen, die mit 2%iger Lauge gewaschen werden,  
sich die Primerschicht, d. h. die auf die Metallschicht auf-  
gebrachte Schicht einschließlich der Druckfarbe ablöst  
und das Reinigungsbad verunreinigt.

40 Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß wenn  
das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel als Haftver-  
mittler oder Druckprimer auf die aluminisierte Oberflä-  
che aufgebracht wird, keine Anlösung von Primer  
und/oder Druckfarbe auftritt und somit jegliche Kontami-  
nierung der Abwaschlauge mit bereits auf der Papier-  
oberfläche befindlichen Substanzen vermieden wird.

Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel erläutert, wobei Teile Gewichtsteile bedeuten:  
 70 Teile einer wäßrigen Acrylsäureesterdispersion einer Teilchengröße von 0,5 bis 2  $\mu\text{m}$  (Typ Lefasol 206, Hersteller Lefatex-Chemie GmbH) werden mit 30 Teilen Hydrosol einer Teilchengröße von 0,05  $\mu$  (Typ Hydrosol 900, Hersteller Lefatex) unter Rütteln gemischt, wobei ein dünner Deckelstock mit einem Polymergehalt von 2% bis 2% erstmals aufgestellt. Dieser Lack wird auf ein Einkettengesichter von 100 g flächig ohne Rastervorlage aufgetragen, wobei die Teilchengröße 10  $\mu\text{m}$  die größtmögliche Teilchengröße der wäßrigen Flüssigkeit ist, die nicht mit Wasser zusammenfällt.

nium wird die empfindliche Aluminiumschicht mit dem Primer, der über Rasterwalzen aufgetragen und getrocknet wird, geschützt.

Der Primer dient außerdem als Haftvermittler für eventuell weitergehende Behandlungen, z. B. für Drucke.

Ein weiterer Vorteil des erfundungsgemäßen Beschichtungsmittels besteht in dem hohen Feststoffgehalt bei üblichen Gebrauchsviskositäten. Die im organischen Lösemittel gelösten Polymeren nach dem Stand der Technik haben bei einem Feststoffgehalt von 20% eine Viskosität von etwa 18 bis 22 Sekunden im DIN-Becher. Bei einer angewandten Rasterwalzentechnologie mit den geforderten Viskositäten kann ein Feststoffgehalt von 40% (Polymer) erzielt werden, was zu einer erheblichen Kostenminderung führt.

flächenaktiven Zusatz, bevorzugt Siliconöl, ein Fluorbensid und/oder Glättungsmittel, bevorzugt Wachs oder Aluminiumstearat, enthält.

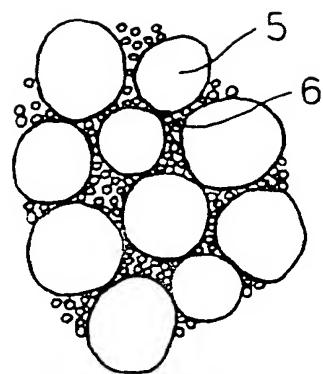


FIG.1

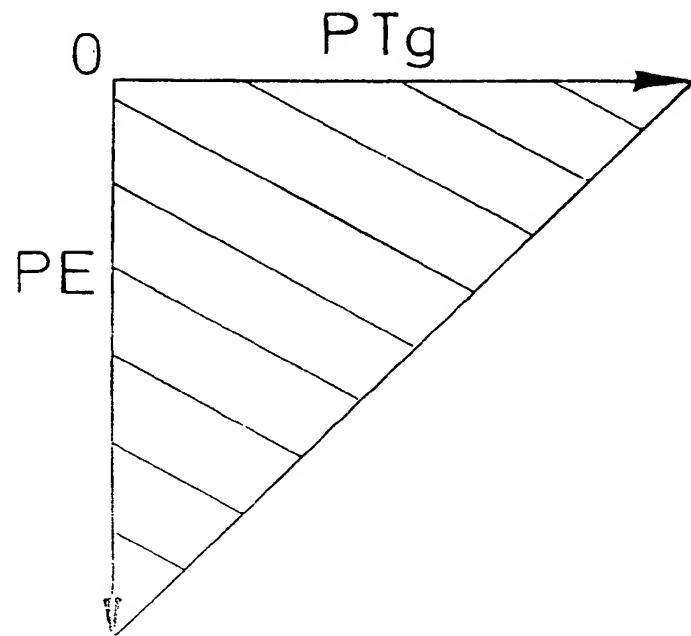


FIG.2

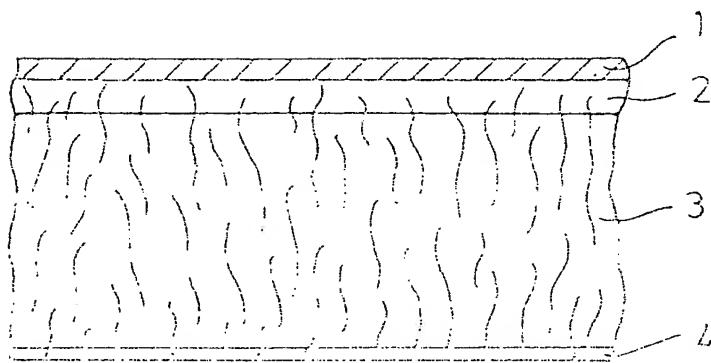


FIG.3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 327 321 (DOW CORNING) 9.August 1989 * Seite 2, Zeile 12 - Seite 3, Zeile 18; Beispiele 1-3 *	1-3	D21H19/08 D21H19/44
X	EP-A-0 041 125 (BAYER AG) 9.Dezember 1981 * das ganze Dokument *	1-3,9	
X	US-A-5 258 424 (YAGI TOURU ET AL) 2.November 1993 * Spalte 1, Zeile 50 - Spalte 7, Zeile 15; Beispiel 1 *	1,2	
X	US-A-4 624 973 (KUWAJIMA TERUAKI ET AL) 25.November 1986 * Spalte 7, Zeile 64 - Spalte 8, Zeile 45; Anspruch 1; Beispiele 1-10 *	1-3	
X	EP-A-0 049 819 (HOECHST AG) 21.April 1982 * das ganze Dokument *	1,2,9	
P,X	EP-A-0 652 269 (RHONE POULENC CHIMIE) 10.Mai 1995 * das ganze Dokument *	1-3,5,7	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)
P,X	EP-A-0 657 514 (HOECHST AG) 14.Juni 1995 * das ganze Dokument *	1	D21H
A	EP-A-0 515 719 (CELLUX AG) 2.Dezember 1992		
A	EP-A-0 154 189 (ROEHM GMBH) 11.September 1985		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Ort der Recherche	Abteilung der Recherche	Ersteller
MÜNCHEN	19.Februar 1995	Nestby, K
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer zentralen Komponente der genannten Kategorie Z : von besonderer Bedeutung aufgrund der Anwendung D : Dokument ohne besondere Bedeutung	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze G : älteres Patentdokument, das Bezug auf ein oder mehrere der Anmeldungen in der Erfindung nimmt D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus einem Patent oder einer anderen Quelle	